

(19)日本特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開2002-367433

(P2002-367433A)

(43)公開日 平成14年12月20日 (2002.12.20)

(51)Int.Cl.⁷

識別記号

F I

マークト⁷(参考)

H 01 B 5/00

H 01 B 5/00

E 4 F 0 7 0

C 08 F 2/18

C 08 F 2/18

4 J 0 1 1

2/44

2/44

4 J 0 2 6

283/00

283/00

5 G 3 0 7

C 08 J 3/12

C 08 J 3/12

Z

審査請求 未請求 請求項の数 5 OL (全 6 頁) 最終頁に続く

(21)出願番号

特願2001-174712(P2001-174712)

(71)出願人 000005223

富士通株式会社

神奈川県川崎市中原区上小田中4丁目1番
1号

(72)発明者 皆川 厚紀

神奈川県川崎市中原区上小田中4丁目1番
1号 富士通株式会社内

(72)発明者 武井 文雄

神奈川県川崎市中原区上小田中4丁目1番
1号 富士通株式会社内

(74)代理人 10007/517

弁理士 石田 敬 (外4名)

最終頁に続く

(54)【発明の名称】導電性重合体微粒子及びその製造方法

(57)【要約】

【課題】導電性樹脂を多量に使用することなく優れた導電性を発現することができる導電性重合体微粒子と、その製造方法を提供すること。

【解決手段】粒状の重合体と、この粒状重合体の表面を被覆する導電性樹脂材料とを有する微粒子とする。この導電性重合体微粒子は、導電性樹脂材料の構成成分のうちの少なくとも導電性樹脂を有機溶媒と混合した混合物を、粒状重合体を生成する重合性单量体と重合開始剤との混合液中に分散させた分散液を作り、この分散液を水性媒体中に懸濁させ、そして重合性单量体を導電性樹脂の共存下で懸濁重合させる。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 粒状の重合体と、この粒状重合体の表面を被覆する導電性樹脂材料とを有することを特徴とする導電性重合体微粒子。

【請求項2】 前記導電性樹脂材料がドープ剤をドープされたポリアニリン又はその誘導体である、請求項1記載の導電性重合体微粒子。

【請求項3】 導電性樹脂材料の構成成分のうちの少なくとも導電性樹脂を有機溶媒と混合した混合物を、粒状重合体を生成する重合性单量体と重合開始剤との混合液中に分散させた分散液を作り、この分散液を水性媒体中に懸濁させ、そして重合性单量体を導電性樹脂の共存下で懸濁重合させることを特徴とする導電性重合体微粒子の製造方法。

【請求項4】 前記導電性樹脂に導電性を付与するための、前記導電性樹脂材料の構成成分としてのドープ剤を、当該導電性樹脂とともに前記有機溶媒と混合する、請求項3記載の方法。

【請求項5】 前記導電性樹脂に導電性を付与するための、前記導電性樹脂材料の構成成分としてのドープ剤を、前記懸濁重合の開始後に加える、請求項3記載の方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、導電性重合体微粒子に関する。詳しく言えば、本発明は、ハードディスク装置などの製造過程での電子部品の静電気破壊防止、タッチパネルの製造などに用いられるほか、導電性の接着剤、塗料、フィルムなどに使用される導電性重合体微粒子とその製造方法に関する。

【0002】

【従来の技術】従来、導電性重合体微粒子は、一般に、懸濁重合などにより予め重合体微粒子を製造し、この重合体微粒子の表面に、無電解メッキにより導電性金属の薄膜を被覆することにより製造されている。こうして製造された従来の導電性重合体微粒子は、重合体微粒子表面に導電性金属薄膜を有するものであった。

【0003】

【発明が解決しようとする課題】ところが、この従来の導電性重合体微粒子は、重合体微粒子そのものの製造が必要であるのに加えて、無電解メッキによる導電性薄膜形成に先立つ微粒子表面の活性化のための前処理や、メッキ試薬などが必要で、製造コストが割高になる。

【0004】また、重合体微粒子と導電性金属の薄膜とは、熱膨張係数や圧縮変形性の差が大きいのが普通で、そのため上述の導電性重合体微粒子は、使用中の熱や圧縮変形により金属の薄膜層が割れやすい、また重合体微粒子の表面から剥離しやすい、などにより導電性が低下することがある。

【0005】導電性材料として、金属の代わりに、近年

脚光を浴びている導電性樹脂を用いることも考えられる。しかし、この場合、単に導電性樹脂を均一に含有する樹脂材料を調製し、これを粉碎して微粒子化するという方法では、微粒子に良好な導電性を持たせるために、導電性樹脂を微粒子製造用樹脂材料全体の少なくとも数十質量%程度含有させる必要があり、コストの面で現実的でない。そのため、導電性材料として導電性樹脂を用いた導電性重合体微粒子は、これまで実現されることはなかった。

【0006】この発明は、上記の問題を解決するもので、その目的とするところは、導電性樹脂を多量に使用することなく優れた導電性を発現することができる導電性重合体微粒子と、その簡便な製造方法を提供することにある。

【0007】

【課題を解決するための手段】上記の目的を達成するための、本発明の導電性重合体微粒子は、粒状の重合体と、この粒状重合体の表面を被覆する導電性樹脂材料とを有することを特徴とする。

【0008】本発明の導電性重合体微粒子は、導電性樹脂材料の構成成分のうちの少なくとも導電性樹脂を有機溶媒と混合した混合物を、粒状重合体を生成する重合性单量体と重合開始剤との混合液中に分散させた分散液を作り、この分散液を水性媒体中に懸濁させ、そして重合性单量体を導電性樹脂の共存下で懸濁重合させることを特徴とする導電性重合体微粒子製造方法により得ることができる。

【0009】

【発明の実施の形態】一般に、導電性高分子あるいはポリマーとしても知られる物質である導電性樹脂は、微少量のドープ剤のドープによって導電性を発現する。本発明において粒状重合体の表面を被覆する導電性樹脂材料は、そのような導電性樹脂とドープ剤を構成成分とするものである。

【0010】本発明の導電性重合体微粒子は、微粒子表面の導電性を被覆を形成する導電性樹脂材料の構成成分を重合性单量体中に予め分散させた分散液を使って製造され、この分散液を作るには、導電性樹脂材料の構成成分のうちの少なくとも導電性樹脂を有機溶媒に混合した混合物が使用される。導電性樹脂材料の構成成分のうちのドープ剤は、導電性樹脂とともに上記混合物中に含まれておいてもよく、後の重合性单量体の重合開始後に加えてよく、あるいは一部を上記混合物中に含ませておき、残りを重合性单量体の重合開始後に加えるようにしてもよい。

【0011】上記混合物において、導電性樹脂材料の構成成分である導電性樹脂、及びそれに加えられている場合のドープ剤は、混合物中の有機溶媒に溶解し、あるいは分散して存在する。ここでの構成成分、すなわち導電性樹脂、及びドープ剤を含む場合のドープ剤は、有機溶

媒への溶解度に応じて、一部が溶解し、残りが分散してもよい。

【0012】導電性樹脂の具体例としては、ポリアニリン及びその誘導体などが挙げられる。導電性樹脂は、重合性単量体100質量部に対して、0.001~10質量部の範囲で添加される。導電性樹脂に導電性を付与するためのドープ剤としては、アクリル酸、スルホン酸などの物質を挙げることができる。ドープ剤の使用量（ドープ量）は、使用する導電性樹脂及びドープ剤の種類と、導電性重合体微粒子に発現させようとする導電性に応じて決定すべきである。

【0013】導電性樹脂材料の構成成分との混合物を作るのに使用される有機溶媒は、一般的なものでよく、一例としてN-メチルピロリドンなどを挙げができる。有機溶媒の使用量は、導電性樹脂との混合物を重合性単量体中に分散させるのを可能にするように選ばれる。

【0014】本発明で用いることのできる重合性単量体は、線状重合体を形成するもの、架橋重合体を形成するもの、のいずれであってもよい。線状重合体を形成する重合性単量体の例としては、（メタ）アクリル酸、（メタ）アクリル酸メチル、（メタ）アクリル酸エチル、（メタ）アクリル酸ブチル、（メタ）アクリル酸2-エチルヘキシル、スチレン、 α -メチルスチレン、エチルスチレン、アクリロニトリル、塩化ビニル、酢酸ビニルなどの単官能性ビニル系単量体が挙げられる。ここでの「（メタ）アクリル酸」などの表現は、「アクリル酸」と「メタクリル酸」の両方を意味するものである。

【0015】架橋重合体を形成する重合性単量体の例としては、テトラメチロールメタンテトラ（メタ）アクリレート、テトラメチロールメタントリ（メタ）アクリレート、テトラメチロールメタンジ（メタ）アクリレート、テトラメチロールメタンモノ（メタ）アクリレート、トリメチロールメタントリ（メタ）アクリレート、トリメチロールエタントリ（メタ）アクリレート、トリメチロールプロパントリ（メタ）アクリレート、エチレングリコールジ（メタ）アクリレート、トリエチレングリコールジ（メタ）アクリレート、ポリエチレングリコールジ（メタ）アクリレート、ポリプロピレングリコールジ（メタ）アクリレート、2, 2'-ビス(4-アクリロキシジエトキシフェニル)プロパン、ネオペンチルグリコールジ（メタ）アクリレート、1, 6-ヘキサングリコールジ（メタ）アクリレートなどの多官能性ビニル系単量体が挙げられる。ここでの「（メタ）アクリレート」などの表現は、「アクリレート」と「メタクリレート」の両方を意味するものである。

【0016】更に、架橋重合体を形成する重合性単量体としては、ジビニルベンゼン、トリビニルベンゼン、ジアリルフタレート、ジアリルイソフタレート、ジアリルマレート、ジアリルアジペート、ジアリルグリコレ-

ト、ジエチレングリコールビスアリルカーボネット、トリアリルイソシアヌレート、ジビニルエーテル、ジビニルスルホン、アルキレンビス（メタ）アクリルアミドなどの多官能性ビニル系単量体が挙げられる。ここでの「（メタ）アクリルアミド」は、「アクリルアミド」と「メタクリルアミド」の両方を意味するものである。

【0017】これらの重合性単量体は、単独で用いてもよく、2種以上を混合して用いてもよい。2種以上の重合性単量体を用いた場合、得られる重合体（粒状重合体）は共重合体となる。また、重合性単量体に、例えばそれに溶解可能なポリブタジエン、ポリイソプレン、ポリクロロブレン、ポリエチレンなどの樹脂を少量混合して用い、得られる重合体を改質するようにしても差し支えない。

【0018】導電性樹脂共存下での重合性単量体の水性媒体中での懸濁重合は、ラジカル重合開始剤により開始させることができる。ラジカル重合開始剤は、重合性単量体に添加して用いることができる。ラジカル重合開始剤としては、通常の油溶性重合開始剤を用いることができ、具体的な例としては、ラウロイルパーオキサイド、ベンゾイルパーオキサイド、アセチルパーオキサイド、ジクミルパーオキサイド、ヒーブチルクミルパーオキサイド、ジヒーブチルパーオキシベンゾエート、ヒーブチルパーオキシアセテート、ヒーブチルパーオキシシソブチレート、アゾビスイソブチロニトリル、アゾビスイソバレロニトリルなどが挙げられる。

【0019】これらのラジカル重合開始剤は、重合性単量体100質量部に対して、0.5~1.5質量部の範囲で使用される。0.5質量部を下回ると重合率が著しく低下し、1.5質量部を上回る量の開始剤は必要ではない。

【0020】次に、本発明の導電性重合体微粒子の製造を、より具体的に説明することにする。まず、導電性樹脂材料の構成成分である導電性樹脂を有機溶媒に混合した第1の混合物を作る。この混合物には、導電性樹脂材料に導電性を付与するためのドープ剤を、一部分又は全部含ませておいてもよい。第1の混合物の調製とは別に、第2の混合物として、重合性単量体と重合開始剤との混合液を作る。次いで、第1の混合物を第2の混合物と一緒にし、前者が後者に分散した分散液を作る。

【0021】続いて、この分散液を水性媒体中に微粒子状に懸濁させる。水性媒体としては一般に水が用いられる。また、この水性媒体には、通常、水溶性の懸濁安定剤を適量溶解させるか、あるいは難水溶性の懸濁安定剤を適量分散させて用いる。水溶性の懸濁安定剤としては、ポリビニルアルコール、ポリアクリル酸、ポリメタクリル酸、ゼラチン、メチセルロース、ポリメタクリルアミド、ポリエチレングリコール、ポリエチレンオキサイドモノステアレート、ソルビタンテトラオレイン、グリセリンモノオレイン、ドデシルベンゼンスル

ホン酸などの水溶性有機化合物が用いられる。難水溶性の懸濁安定剤としては、硫酸バリウム、硫酸カルシウム、炭酸バリウム、炭酸カルシウム、炭酸マグネシウム、磷酸カルシウム、コロイダルシリカなどの難水溶性の無機化合物が用いられる。

【0022】分散した第1の混合物を含有し、且つ重合開始剤を含有している重合性单量体（これは実質的に第1の混合物と第2の混合物との混合物であるが、以下では便宜的にこれを「重合性单量体混合物」と呼ぶことにする）を、平均径が1～100μm程度の微小液滴として水性媒体中に懸濁させる。このような懸濁液を調製するには、重合性单量体混合物100質量部に対して、一般に水性媒体200～1000質量部を混合し、これを攪拌羽根で高速攪拌する。攪拌羽根の攪拌速度や水性媒体の粘度を変えることにより、懸濁液滴の径やその分布を調節することができる。

【0023】また、別の方法として、重合性单量体混合物を、多孔質の膜、シート、カラムなどを通過させて水系媒体中に押し出すことにより、重合性单量体混合物の懸濁液滴を生成させることもできる。この場合、多孔質体の孔径や水性媒体の粘度を変えることにより、懸濁液滴の径やその分布を調節することができる。

【0024】このようにして形成した懸濁液を加熱し、導電性樹脂の共存下で重合性单量体を懸濁重合させる。上記の第1の混合物の調製時にドープ剤を一部分だけ用いるか、あるいは少しも用いなかった場合には、残りあるいは全部のドープ剤を、重合開始後に添加する。

【0025】重合温度は、使用するラジカル重合開始剤の種類により異なるが、40～100℃程度である。また、重合時間は30分～10時間程度である。

【0026】重合時に、ドープ剤入りの導電性樹脂は、親水性の部分を持つため、水性媒体に近い側、つまり重合性单量体混合物の液滴の表面に集中しやすくなる。そして重合が進むにつれ、表面に導電性樹脂材料の層（被覆）を備えた導電性のある重合体微粒子が形成される。この導電性重合体微粒子は、沪過あるいは遠心分離などの手段で分離され、水などで洗浄した後、加熱あるいは減圧などにより乾燥される。

【0027】こうして得られた導電性重合体微粒子は、重合体微粒子の表面部に導電性樹脂材料が集中し、この導電性樹脂材料によって重合体微粒子の全面が被覆されている。そして、この導電性樹脂材料の被覆層は、重合体微粒子の表面部に強固に固定されているので、熱や圧縮変形を受けても、割れたり剥離したりすることが防止される。

【0028】

【実施例】以下、本発明の実施例を示す。

【0029】（実施例1）まず、ポリアニリンをN-メチルピロリドンに溶解させ、1質量%ポリアニリン溶液を得た。この溶液2.7質量部に、ドープ剤としてアク

リル酸0.5質量部を混合し、ポリアニリンの青色がドープにより緑色に変化すること（導電性樹脂のポリアニリンが導電性を獲得したこと）を確認した。

【0030】次に、下記のものをホモジナイザで攪拌、混合して单量体相とした。

ステレンモノマ 46.0質量部

アクリル酸n-ブチルモノマ 7.5質量部
2,2'-アゾビス(2,4-ジメチルバレノニトリル) 2.3質量部

上記の1質量%ポリアニリン溶液とアクリル酸の混合物 3.2質量部

【0031】これとは別に、下記のものを混合して水系媒体とした。

イオン交換水 600質量部

リン酸三カルシウム 12質量部

ドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム 0.006質量部

【0032】单量体相を水系媒体に投入し、ヒスクトロン（エスエムテー社製）を用いて10000rpmで30分攪拌して懸濁液滴を形成した。更に、液滴の合一を防止するために100rpmでゆっくり攪拌しながら、70℃で合計6時間保持して重合を行った。

【0033】得られた粒子の平均粒径は10μm程度であり、切片を顕微鏡で観察したところ、粒子内部は無色透明で、表面部分だけが緑色であり、ドープされたポリアニリンが粒子表面部分に集中して存在し固定されていることが確かめられた。

【0034】続いて、粒子表面を水で洗浄し、平面に薄く広げて乾燥して、緑色の微粒子が薄いペレット状に凝集したものを得た。このペレットについて、電気抵抗測定装置（アドバンテスト社製）により抵抗を測定し、抵抗率を算出した。抵抗率は10⁷Ω·cm程度であり、導電性は良好であった。

【0035】（比較例1）单量体相として、下記に示す成分からなり、導電性樹脂材料としてのドープ剤入りポリアニリンを含まない单量体相を用いる以外は実施例1と同様にして、無色透明で平均粒径10μm程度の微粒子が薄いペレット状に凝集したものを得た。

ステレンモノマ 46.0質量部

アクリル酸n-ブチルモノマ 7.5質量部
2,2'-アゾビス(2,4-ジメチルバレノニトリル) 2.3質量部

N-メチルピロリドン 2.7質量部

アクリル酸 0.5質量部

【0036】得られたペレットについて実施例1と同様に抵抗率を算出したところ、10¹⁴Ω·cm程度であった。

【0037】（比較例2）单量体相として、下記に示す成分からなり、導電性樹脂材料としてのドープ剤入りポリアニリンを含まない单量体相を用いる以外は実施例1

と同様にして、無色透明で平均粒径 $10\text{ }\mu\text{m}$ 程度の重合体微粒子を得た。

スチレンモノマ 46.0質量部

アクリル酸n-ブチルモノマ 7.5質量部

2, 2'-アゾビス(2, 4-ジメチルバレロニトリル) 2.3質量部

N-メチルピロリドン 2.7質量部

アクリル酸 0.5質量部

【0038】別に、実施例1で用いたのと同じ1質量%ポリアニリン溶液にメタクリル酸を加え、生成したポリアニリンの沈殿(緑色)を分離、乾燥した。

【0039】重合体微粒子を 180°C で溶融させ、上記のポリアニリンの沈殿0.027質量部を加えて混練し、薄くて、緑色がかった透明のペレット状のものを得た。このペレットについて、実施例1と同様に抵抗率を算出したところ、 $10^{14}\Omega\cdot\text{cm}$ 程度であった。

【0040】(比較例3) 実施例1で得られた微粒子を 180°C で溶融させ、混練して、薄くて緑色がかった透明のペレット状にしたものを得た。このペレットについて、実施例1と同様に抵抗率を算出したところ、 $10^{14}\Omega\cdot\text{cm}$ 程度であった。

【0041】(実施例2) 下記に示すとおりにアクリル酸と混合していない1質量%ポリアニリン溶液を使って調製した単量体相を用いる以外は、実施例1と同様にして 70°C で懸濁重合を開始した。

スチレンモノマ 46.0質量部

アクリル酸n-ブチルモノマ 7.5質量部

2, 2'-アゾビス(2, 4-ジメチルバレロニトリル) 2.3質量部

1質量%ポリアニリン溶液 2.7質量部

【0042】重合開始30分後にアクリル酸0.5質量部を滴下し、懸濁液が青色から緑色に変化することを確かめた。懸濁液を 70°C で合計6時間保持して重合を行った。得られた粒子の平均粒径は $10\text{ }\mu\text{m}$ 程度であり、切片を顕微鏡で観察したところ、粒子内部は無色透明で、表面部分だけが緑色であり、ドープされたポリアニリンが粒子表面部分に集中して存在し固定されていることが確かめられた。

【0043】続いて、粒子表面を水で洗浄し、平面に薄く広げて乾燥して、緑色の微粒子が薄いペレット状に凝集したものを得た。このペレットについて、実施例1と

同様に抵抗率を算出したところ、 $10^7\Omega\cdot\text{cm}$ 程度であり、導電性は良好であった。

【0044】本発明は、以上説明したとおりであるが、その特徴を種々の態様とともに付記すれば、次のとおりである。

(付記1) 粒状の重合体と、この粒状重合体の表面を被覆する導電性樹脂材料とを有することを特徴とする導電性重合体微粒子。

(付記2) 前記導電性樹脂材料がドープ剤をドープされたポリアニリン又はその誘導体である、付記1記載の導電性重合体微粒子。

(付記3) 前記ドープ剤がアクリル酸又はスルホン酸である、付記2記載の導電性重合体微粒子。

(付記4) 導電性樹脂材料の構成成分のうちの少なくとも導電性樹脂を有機溶媒と混合した混合物を、粒状重合体を生成する重合性单量体と重合開始剤との混合液中に分散させた分散液を作り、この分散液を水性媒体中に懸濁させ、そして重合性单量体を導電性樹脂の共存下で懸濁重合させることを特徴とする導電性重合体微粒子の製造方法。

(付記5) 前記導電性樹脂に導電性を付与するための、前記導電性樹脂材料の構成成分としてのドープ剤を、当該導電性樹脂とともに前記有機溶媒と混合する、付記4記載の方法。

(付記6) 前記導電性樹脂に導電性を付与するための、前記導電性樹脂材料の構成成分としてのドープ剤を、前記懸濁重合の開始後に加える、付記4記載の方法。

(付記7) 前記導電性樹脂に導電性を付与するための、前記導電性樹脂材料の構成成分としてのドープ剤の一部分を当該導電性樹脂とともに前記有機溶媒と混合し、当該ドープ剤の残りを前記懸濁重合の開始後に加える、付記4記載の方法。

(付記8) 前記導電性樹脂がポリアニリン又はその誘導体である、付記4から7までのいずれか一つに記載の方法。

(付記9) 前記ドープ剤がアクリル酸又はスルホン酸である、付記5から7までのいずれか一つに記載の方法。

【0045】

【発明の効果】以上説明したように、本発明により、導電性樹脂を多量に使用することなく、導電性に優れた重合体微粒子の利用が可能になる。

フロントページの続き

(51) Int.Cl. 7

H 01 B 13/00

識別記号

501

F I

H 01 B 13/00

(参考)

501 Z

(6) 002-367433 (P2002-367433A)

(72)発明者 萩野 健
神奈川県川崎市中原区上小田中4丁目1番
1号 富士通株式会社内

F ターム(参考) 4F070 AA17 AA18 AA20 AA28 AA30
AA32 AA34 AC84 AD06 AD07
AE06 DA44 DA47 DB06 DC02
DC05
4J011 CA01 DA03 JA02 JA03 JA04
JA06 JA07 JA08 JA13 JB26
PA83 PB18 PB27 PC07
4J026 AB33 AC26 AC29 BA05 BA10
BA20 BA26 BA27 BA31 BB02
DB03 EA06 FA03 FA07 FA09
GA06
5G307 AA08

(19)



JAPANESE PATENT OFFICE

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11) Publication number: 2002367433 A

(43) Date of publication of application: 20.12.02

(51). Int. Cl

H01B 5/00
C08F 2/18
C08F 2/44
C08F283/00
C08J 3/12
H01B 13/00

(21) Application number: 2001174712

(22) Date of filing: 08.06.01

(71) Applicant: FUJITSU LTD

(72) Inventor: MINAGAWA ATSUNORI
TAKEI FUMIO
OGINO TAKESHI**(54) CONDUCTIVE POLYMER PARTICULATE AND METHOD OF MANUFACTURE****(57) Abstract:**

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a conductive polymer particulate and its manufacturing method, capable of revealing superior electric conductivity without using conductive resin in large quantities.

SOLUTION: This particulate has a granular polymer, and a conductive resin material for covering the surface of this granular polymer. In this conductive polymer

particulate, a dispersing liquid is made by dispersing a mixture by mixing at least the conductive resin with an organic solvent among a constitutive component of the conductive resin material in a mixed liquid of a polymerizable monomer for generating the granular polymer and a polymerization initiator, this dispersing liquid is suspended in an aqueous medium, and the polymerizable monomer is suspended and polymerized to be under coexistence with the conductive resin.

COPYRIGHT: (C)2003,JPO

*** NOTICES ***

JPO and INPI are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. **** shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

CLAIMS

[Claim(s)]

[Claim 1] The conductive polymer particle characterized by having a granular polymer and the conductive resin ingredient which covers the front face of this pearl polymerization object.

[Claim 2] The conductive polymer particle according to claim 1 said whose conductive resin ingredient is the poly aniline which had the doping agent doped, or its derivative.

[Claim 3] The manufacture approach of the conductive polymer particle characterized by making the dispersion liquid which distributed the mixture of the constituents of a conductive resin ingredient which mixed conductive resin with the organic solvent at least in the mixed liquor of the polymerization nature monomer and polymerization initiator which generate a pearl polymerization object, and making these dispersion liquid suspend in an aquosity medium, and carrying out the suspension polymerization of the polymerization nature monomer under coexistence of conductive resin.

[Claim 4] The approach according to claim 3 of mixing the doping agent as a constituent of said conductive resin ingredient for giving conductivity to said conductive resin with said organic solvent with the conductive resin concerned.

[Claim 5] The method according to claim 3 of adding the doping agent as a constituent of said conductive resin ingredient for giving conductivity to said conductive resin after initiation of said suspension polymerization.

[Translation done.]

*** NOTICES ***

JPO and INPI are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. **** shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

DETAILED DESCRIPTION

[Detailed Description of the Invention]**[0001]**

[Field of the Invention] This invention relates to a conductive polymer particle. If it says in detail, it is used for static electricity destructive prevention of the electronic parts in manufacture processes, such as a hard disk drive unit, manufacture of a touch panel, etc., and also this invention relates to the conductive polymer particle used for conductive adhesives, a coating, a film, etc., and its manufacture approach.

[0002]

[Description of the Prior Art] Conventionally, generally, a conductive polymer particle manufactures a polymer particle beforehand according to a suspension polymerization etc., and is manufactured by covering the thin film of a conductive metal with electroless deposition on the front face of this polymer particle. In this way, the manufactured conventional conductive polymer particle was what has a conductive metal thin film on a polymer particle front face.

[0003]

[Problem(s) to be Solved by the Invention] However, in addition to this conventional conductive polymer particle needing manufacture of the polymer particle itself, pretreatment for activation on the front face of a particle before the conductive thin film formation by electroless deposition, a plating reagent, etc. are required, and a manufacturing cost becomes comparatively high-priced.

[0004] Moreover, conductivity may fall large [a polymer particle and the thin film of a conductive metal / a coefficient of thermal expansion or the difference of compression deforms] usually therefore by a metaled thin film layer tending to break by heat and a compression set in use, and an above-mentioned conductive polymer particle tending to exfoliate from the front face of a polymer particle etc.

[0005] Using the conductive resin which is in the limelight in recent years instead of a metal as a conductive ingredient is also considered. However, in order to give good conductivity to a particle by the approach of preparing the resin ingredient which only contains conductive resin in homogeneity in this case, and grinding and atomizing this, the whole resin ingredient for particle manufacture needs to carry out dozens mass % extent content of the conductive resin at least, and it is not realistic in respect of cost. Therefore, the conductive polymer particle using conductive resin as a conductive ingredient was not realized until now.

[0006] This invention solves the above-mentioned problem and the place made into that purpose is to offer [the conductive polymer particle which can discover the conductivity which was excellent, without using conductive resin so much, and] that simple manufacture approach.

[0007]

[Means for Solving the Problem] The conductive polymer particle of this invention for attaining the above-mentioned purpose is characterized by having a granular polymer and the conductive resin ingredient which covers the front face of this pearl polymerization object.

[0008] The conductive polymer particle of this invention can be obtain by the conductive polymer particle manufacture approach characterize by make the dispersion liquid which distributed the mixture of the constituents of a conductive resin ingredient which mixed conductive resin with the organic solvent at least in the mixed liquor of the polymerization nature monomer and polymerization initiator which generate a pearl polymerization object , and make these dispersion

liquid suspend in an aquosity medium , and carry out the suspension polymerization of the polymerization nature monomer under coexistence of conductive resin .

[0009]

[Embodiment of the Invention] Generally, the conductive resin which is the matter known also as a conductive polymer or a polymer discovers conductivity by the dope of a slight quantity of a doping agent. The conductive resin ingredient which covers the front face of a pearl polymerization object in this invention makes such conductive resin and a doping agent a constituent.

[0010] Although the conductive polymer particle of this invention is manufactured using the dispersion liquid which distributed beforehand the constituent of the conductive resin ingredient which forms conductive covering on the front face of a particle in the polymerization nature monomer and makes these dispersion liquid, the mixture of the constituents of a conductive resin ingredient which mixed conductive resin to the organic solvent at least is used. The doping agent of the constituents of a conductive resin ingredient may be included in the above-mentioned mixture with conductive resin, and may be added after polymerization initiation of a next polymerization nature monomer, or it includes a part in the above-mentioned mixture, and you may make it add the remainder after polymerization initiation of a polymerization nature monomer.

[0011] In the above-mentioned mixture, it dissolves in the organic solvent in mixture, or the doping agent in the case of being added to the conductive resin which is the constituent of a conductive resin ingredient, and it exists dispersedly. According to the solubility to an organic solvent, a part may dissolve and the remainder may be distributing the doping agent in case a constituent here, i.e., conductive resin, and a doping agent are included.

[0012] The poly aniline, its derivative, etc. are mentioned as an example of conductive resin. Conductive resin is added in the range of 0.001 - 10 mass section to the polymerization nature monomer 100 mass section. Matter, such as an acrylic acid and a sulfonic acid, can be mentioned as a doping agent for giving conductivity to conductive resin. The amount of the doping agent used (the amount of dopes) should be determined as the class of the conductive resin to be used and doping agent according to the conductivity which it is going to make a conductive polymer particle discover.

[0013] It is easy to be common [the organic solvent used for making mixture with the constituent of a conductive resin ingredient], and it can mention N-methyl pyrrolidone etc. as an example. The amount of the organic solvent used is chosen so that it may make it possible to distribute mixture with conductive resin in a polymerization nature monomer.

[0014] The polymerization nature monomers which can be used by this invention may be what forms a linear polymer, the thing which forms the cross linked polymer, and *****. As an example of the polymerization nature monomer which forms a linear polymer, monofunctional nature vinyl system monomers, such as an acrylic acid (meta), a methyl acrylate (meta), an ethyl acrylate (meta), butyl acrylate (meta), 2-ethylhexyl acrylate (meta), styrene, alpha methyl styrene, ethyl styrene, acrylonitrile, a vinyl chloride, and vinyl acetate, are mentioned. The expression of "an acrylic acid (meta) etc." here etc. means both an "acrylic acid" and a "methacrylic acid."

[0015] As an example of the polymerization nature monomer which forms the cross linked polymer Tetramethylolmethane tetrapod (meta) acrylate, tetra-methylol METANTORI (meta) acrylate, Tetra-methylol METANJI (meta) acrylate, tetramethylolmethane monochrome (meta) acrylate, TORIMECHIRORUMETANTORI (meta) acrylate, trimethylolethane tri(metha)acrylate, TORIMECHI roll pro pantry (meta) acrylate, ethylene glycol di(metha)acrylate, Triethylene glycol di(metha)acrylate, Pori ethylene glycol di(metha)acrylate, A Pori propyleneglycol di(meth) acrylate, 2, and 2'-bis(4-acryloxy diethoxyphenyl) propane, Polyfunctional vinyl system monomers, such as neopentyl-glycol-di(metha)acrylate, 1, and 6-hexane GURIKORUJI (meta) acrylate, are mentioned. The expression of "acrylate (meta) etc." here etc. means both "acrylate" and "methacrylate."

[0016] Furthermore, as a polymerization nature monomer which forms the cross linked polymer, polyfunctional vinyl system monomers, such as a divinylbenzene, trivinylbenzene, diallyl phthalate, diallyl isophthalate, diallyl maleate, a diaryl horse mackerel peat, diaryl glycolate, diethylene-glycol bisallyl carbonate, triallyl isocyanurate, the divinyl ether, a divinyl sulfone, and alkylene bis(meta) acrylamide, are mentioned. "Acrylamide (meta)" here means both "acrylamide" and "methacrylamide."

[0017] These polymerization nature monomers may be used independently, and two or more sorts may be mixed and used for them. When two or more sorts of polymerization nature monomers are used, the polymer (pearl polymerization object) obtained turns into a copolymer. Moreover, even if it carries out little mixing of the resin, such as polybutadiene which can dissolve in a polymerization nature monomer at it, polyisoprene, polychloroprene, and polyethylene, it uses and it reforms the polymer obtained, it does not interfere.

[0018] The suspension polymerization in the inside of the aquosity medium of the polymerization nature monomer under conductive resin coexistence can be made to start by the radical polymerization initiator. A radical polymerization initiator can be added and used for a polymerization nature monomer. As a radical polymerization initiator, the usual oil solubility polymerization initiator can be used and lauroyl peroxide, benzoyl peroxide, acetyl peroxide, dicumyl peroxide, t-butyl cumyl peroxide, P t-butyl peroxybenzoate, t-butyl peroxyacetate, t-butyl PAOKII seesaw butyrate, azobisisobutyronitril, azobisiso valeronitrile, etc. are mentioned as a concrete example.

[0019] These radical polymerization initiators are used in the range of 0.5 - 15 mass section to the polymerization nature monomer 100 mass section. If less than the 0.5 mass section, the initiator of the amount in which conversion falls to remarkably and exceeds 15 mass sections is not required.

[0020] Next, manufacture of the conductive polymer particle of this invention is carried out to explaining more concretely. First, the 1st mixture which mixed the conductive resin which is the constituent of a conductive resin ingredient to the organic solvent is made. the doping agent for giving conductivity to this mixture at a conductive resin ingredient -- a part -- or all may be included. Apart from preparation of the 1st mixture, the mixed liquor of a polymerization nature monomer and a polymerization initiator is made as the 2nd mixture. Subsequently, the 1st mixture is made together with the 2nd mixture, and the dispersion liquid which the former distributed to the latter are made.

[0021] Then, these dispersion liquid are made to suspend in the shape of a particle in an aquosity medium. Generally as an aquosity medium, water is used. Moreover, make this aquosity medium carry out the optimum dose dissolution of the water-soluble suspension stabilizer, or it is made to usually carry out optimum dose distribution of the suspension stabilizer of difficulty water solubility, and it uses for it. As a water-soluble suspension stabilizer, water-soluble organic compounds, such as polyvinyl alcohol, polyacrylic acid, polymethacrylic acid, gelatin, methyl cellulose, poly methacrylamide, a polyethylene glycol, polyethylene oxide monostearate, sorbitan tetra-oleate, glycerol monooleate, and dodecylbenzenesulfonic acid, are used. As a suspension stabilizer of difficulty water solubility, inorganic compounds of difficulty water solubility, such as a barium sulfate, a calcium sulfate, a barium carbonate, a calcium carbonate, a magnesium carbonate, calcium phosphate, and colloidal silica, are used.

[0022] The polymerization nature monomer (although this is the mixture of the 1st mixture and the 2nd mixture substantially, below, this will be called "polymerization nature monomer mixture" for convenience) which contains the 1st dispersed mixture and contains the polymerization initiator is made to suspend in an aquosity medium as a minute drop whose pitch diameter is about 1-100 micrometers. In order to prepare such suspension, to the polymerization nature monomer mixture 100 mass section, generally the aquosity medium 200 - the 1000 mass sections are mixed, and high-speed stirring of this is carried out with an impeller. The path of a suspension drop and its distribution can be adjusted by changing the agitating speed of an impeller, and the viscosity of an aquosity medium.

[0023] Moreover, the suspension drop of polymerization nature monomer mixture can also be made to generate by passing the porous film, a sheet, a column, etc. and extruding polymerization nature monomer mixture in a drainage system medium as an option. In this case, the path of a suspension drop and its distribution can be adjusted by changing the aperture of a porous body, and the viscosity of an aquosity medium.

[0024] Thus, the formed suspension is heated and the suspension polymerization of the polymerization nature monomer is carried out under coexistence of conductive resin. When only a part uses a doping agent at the time of preparation of the 1st above-mentioned mixture or it does not use at all, it remains or all doping agents are added after polymerization initiation.

[0025] Although polymerization temperature changes with classes of radical polymerization initiator

to be used, it is about 40-100 degrees C. Moreover, polymerization time amount is 30 minutes - about 10 hours.

[0026] At the time of a polymerization, since the conductive resin containing a doping agent has the part of a hydrophilic property, it becomes easy to concentrate it on the side near an aquosity medium, i.e., the front face of the drop of polymerization nature monomer mixture. And a polymer particle with the conductivity equipped with the layer (covering) of a conductive resin ingredient is formed in a front face as a polymerization progresses. It is separated by means, such as filtration or centrifugal separation, and after washing this conductive polymer particle with water etc., it is dried by heating or reduced pressure.

[0027] In this way, a conductive resin ingredient concentrates the obtained conductive polymer particle on the surface section of a polymer particle, and the whole surface of a polymer particle is covered with this conductive resin ingredient. And since the enveloping layer of this conductive resin ingredient is being firmly fixed to the surface section of a polymer particle, even if it receives heat and a compression set, dividing or exfoliating is prevented.

[0028]

[Example] Hereafter, the example of this invention is shown.

[0029] (Example 1) First, the poly aniline was dissolved in N-methyl pyrrolidone and the 1 mass % poly aniline solution was obtained. It checked that mixed the acrylic-acid 0.5 mass section in this solution 2.7 mass section as a doping agent, and the blue of the poly aniline changed with dopes to it green (the poly aniline of conductive resin acquired conductivity).

[0030] Next, it agitated and mixed by the homogenizer and the following were made into the monomer phase.

Styrene monomer 46.0 mass sections acrylic-acid n-butyl monomer The 7.5 mass sections 2, 2'-azobis (2,4-dimethylvaleronitrile) Mixture of the 1 mass % poly aniline solution and acrylic acid of the 2.3 mass sections above The 3.2 mass sections [0031] Apart from this, the following were mixed and it considered as the drainage system medium.

Ion exchange water 600 mass sections tricalcium phosphate Twelve mass sections sodium dodecylbenzenesulfonate The 0.006 mass sections [0032] The monomer phase was supplied to the drainage system medium, it agitated by 10000rpm for 30 minutes using HISUKO TRON (product made from S EMUTE), and the suspension drop was formed. Furthermore, agitating slowly by 100rpm, in order to prevent coalescence of a drop, it held at 70 degrees C for a total of 6 hours, and the polymerization was performed.

[0033] The mean particle diameter of the obtained particle was about 10 micrometers, when the intercept was observed under the microscope, the interior of a particle is transparent and colorless, only a surface part is green, and it was confirmed that the doped poly aniline concentrates on a particle surface part, and is being existed and fixed to it.

[0034] Then, the particle front face was washed with water, it extended thinly at the flat surface, dried, and what the green particle condensed to the thin pellet type was obtained. About this pellet, resistance was measured with the electric resistance measuring device (ADVANTEST CORP. make), and resistivity was computed. Resistivity was 107 ohm-cm extent and conductivity was good.

[0035] (Example 1 of a comparison) It consisted of a component shown below as a monomer phase, and except using the monomer phase which does not contain the poly aniline containing a doping agent as a conductive resin ingredient, like the example 1, it was transparent and colorless and what the particle with a mean particle diameter of about 10 micrometers condensed to the thin pellet type was obtained.

Styrene monomer 46.0 mass sections acrylic-acid n-butyl monomer The 7.5 mass sections 2, 2'-azobis (2,4-dimethylvaleronitrile) 2.3 mass sections N-methyl pyrrolidone 2.7 mass sections acrylic acid The 0.5 mass sections [0036] When resistivity was computed like [pellet / which was obtained] the example 1, it was 1014 ohm-cm extent.

[0037] (Example 2 of a comparison) It consisted of a component shown below as a monomer phase, and except using the monomer phase which does not contain the poly aniline containing a doping agent as a conductive resin ingredient, like the example 1, it was transparent and colorless and the polymer particle with a mean particle diameter of about 10 micrometers was obtained.

Styrene monomer 46.0 mass sections acrylic-acid n-butyl monomer The 7.5 mass sections 2, 2'-azobis (2,4-dimethylvaleronitrile) 2.3 mass sections N-methyl pyrrolidone 2.7 mass sections acrylic acid The 0.5 mass sections [0038] In the independently same 1 mass % poly aniline solution as having used in the example 1, precipitate (green) of the poly aniline which added and generated the methacrylic acid was separated, and it dried.

[0039] Melting of the polymer particle was carried out at 180 degrees C, the precipitate 0.027 mass section of the above-mentioned poly aniline was added and kneaded, and the thing of the pellet type of the transparency which it was thin and green cut was obtained. When resistivity was computed like the example 1 about this pellet, it was 1014 ohm-cm extent.

[0040] (Example 3 of a comparison) Melting of the particle obtained in the example 1 was carried out at 180 degrees C, it kneaded, and what was made into the pellet type of the transparency which it was thin and green cut was obtained. When resistivity was computed like the example 1 about this pellet, it was 1014 ohm-cm extent.

[0041] (Example 2) The suspension polymerization was started at 70 degrees C like the example 1 except using the monomer phase prepared using the 1 mass % poly aniline solution which is not mixed with an acrylic acid as shown below.

Styrene monomer 46.0 mass sections acrylic-acid n-butyl monomer The 7.5 mass sections 2, 2'-azobis (2,4-dimethylvaleronitrile) 2.3 mass sections 1 mass % poly aniline solution The 2.7 mass sections [0042] The acrylic-acid 0.5 mass section was dropped after [of polymerization initiation] 30 minutes, and suspension confirmed changing from blue green. Suspension was held at 70 degrees C for a total of 6 hours, and the polymerization was performed. The mean particle diameter of the obtained particle was about 10 micrometers, when the intercept was observed under the microscope, the interior of a particle is transparent and colorless, only a surface part is green, and it was confirmed that the doped poly aniline concentrates on a particle surface part, and is being existed and fixed to it.

[0043] Then, the particle front face was washed with water, it extended thinly at the flat surface, dried, and what the green particle condensed to the thin pellet type was obtained. About this pellet, when resistivity was computed like the example 1, it was 107 ohm-cm extent and conductivity was good.

[0044] although this invention is as having explained above -- the description -- various modes -- ** -- it will be as follows if it writes in addition.

(Additional remark 1) The conductive polymer particle characterized by having a granular polymer and the conductive resin ingredient which covers the front face of this pearl polymerization object.

(Additional remark 2) The conductive polymer particle of the additional remark 1 publication said whose conductive resin ingredient is the poly aniline which had the doping agent doped, or its derivative.

(Additional remark 3) The conductive polymer particle of the additional remark 2 publication said whose doping agent is an acrylic acid or a sulfonic acid.

(Additional remark 4) The manufacture approach of the conductive polymer particle characterized by making the dispersion liquid which distributed the mixture of the constituents of a conductive resin ingredient which mixed conductive resin with the organic solvent at least in the mixed liquor of the polymerization nature monomer and polymerization initiator which generate a pearl polymerization object, and making these dispersion liquid suspend in an aquosity medium, and carrying out the suspension polymerization of the polymerization nature monomer under coexistence of conductive resin.

(Additional remark 5) The approach of the additional remark 4 publication which mixes the doping agent as a constituent of said conductive resin ingredient for giving conductivity to said conductive resin with said organic solvent with the conductive resin concerned.

(Additional remark 6) The approach of additional remark 4 publication of adding the doping agent as a constituent of said conductive resin ingredient for giving conductivity to said conductive resin after initiation of said suspension polymerization.

(Additional remark 7) The approach of additional remark 4 publication of mixing a part of doping agent as a constituent of said conductive resin ingredient for giving conductivity to said conductive resin with said organic solvent with the conductive resin concerned, and adding the remainder of the

doping agent concerned after initiation of said suspension polymerization.

(Additional remark 8) The approach of any one publication to additional remarks 4-7 that said conductive resin is the poly aniline or its derivative.

(Additional remark 9) The approach of any one publication to additional remarks 5-7 that said doping agent is an acrylic acid or a sulfonic acid.

[0045]

[Effect of the Invention] As explained above, use of the polymer particle excellent in conductivity is attained by this invention, without using conductive resin so much.

[Translation done.]